

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-61814

(43) 公開日 平成7年(1995)3月7日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C01F 7/16

9040-4G

C22C 21/06

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願平5-211379

(22) 出願日 平成5年(1993)8月26日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 田淵 宏

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 高橋 明彦

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 スピネル粉末の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 1100℃以下の低温で、特殊な冷凍装置や高圧装置を用いることなく結晶性の高いスピネル粉末を製造する方法を提供する。

【構成】 酸化皮膜が表面に存し、マグネシウムを0.5～6.0重量%含有し残部がアルミニウムと不可避免的純物からなるAl-Mg合金を、500～1100℃の温度に加熱、保持した後、生成したスピネル以外の成分を分離、除去することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化皮膜が表面に存し、マグネシウムを0.5～6.0重量%含有し残部がアルミニウムと不可避的不純物からなるAl-Mg合金を、500～1100℃の温度に加熱、保持した後、生成したスピネル以外の成分を分離、除去することを特徴とするスピネル粉末の製造方法。

【請求項2】酸化皮膜が75℃以上の熱水中または水蒸気中で生成されることを特徴とする請求項1記載のスピネル粉末の製造方法。

【請求項3】Al-Mg合金の体積比表面積が1000m²/m³以上であることを特徴とする請求項1または2記載のスピネル粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はスピネル(MgAl₂O₄)粉末の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】スピネルは融点がアルミナよりも高く、熱伝導率が小さく、耐食性にも優れているため、耐火物等の高温用材料としての用途が期待されている。

【0003】日本セラミックス協会編セラミック工業ハンドブック(1989)1617～1618頁に記載の如く、スピネルの工業的製造方法としては、電気炉でマグネシアとアルミナの配合原料を熔融しインゴットを得る電融法と、微粉原料を混合造粒してロータリキルンなどで焼結クリンカーを得る焼結法がある。これらの方法から得られたインゴットまたは焼結クリンカーを粉砕してスピネル粉末が製造される。

【0004】一方、その他のスピネル粉末の製造方法として以下のものが知られている。浜野健也編ファインセラミックスハンドブック(1984)97頁には、マグネシウム塩水溶液とアルミニウム塩水溶液を混合し、特定のpHで得られた共沈物を加熱してスピネル粉末を製造する共沈法について開示されている。

【0005】特開昭58-15028号公報には、放電媒体の水中にMg-Al合金ペレット群を浸漬し、媒体を介して接するペレットの接触点で起こる水中火花放電反応によって生成するMg-Al合金の水酸化物微粉をカ焼してスピネル粉末を製造する水中火花放電法が開示されている。

【0006】窯業協会誌、Vol. 90、No. 1042(1982)312頁には、硫酸マグネシウムと硫酸アルミニウムとの混合水溶液を凍結乾燥した後、熱分解してスピネル粉末を製造する凍結乾燥法が開示されている。

【0007】セラミックスインターナショナル、Vol. 18、No. 1(1982)17頁には、マグネシウムの硝酸溶液とアルミニウムの硝酸溶液を740～1030℃で噴霧、熱分解してスピネル粉末を製造する噴霧

熱分解法が開示されている。

【0008】ソリッドステートイオニクス、Vol. 32/33(1989)436頁には、マグネシウムの水酸化物とアルミニウムの水酸化物を250℃、40気圧の高圧熱水中で処理してスピネル粉末を製造する水熱合成法が開示されている。

【0009】メタラジカルトランズアクションズA、Vol. 23A、April(1992)1279頁には、マグネシウムを1重量%含有し、アルミナ粒子で強化されたAl-Mg合金基複合材料の製造過程において、675～800℃の温度でアルミナ粒子上にスピネル結晶が生成することが記載されている。

【発明が解決しようとする課題】

【0010】上記、電融法においては原料熔融のために少なくとも2100℃以上の高温が必要であり、焼結法においても少なくとも1400℃以上の焼結温度が必要である。また、共沈法では共沈物のスピネル化には1200℃以上の加熱を必要とし、水中火花放電法では、Al-Mg合金の水酸化物のスピネル化に1100℃以上の力焼温度を必要とする。凍結乾燥法においては凍結乾燥物のスピネル化は1000℃以上の加熱で可能となるが、凍結乾燥のために特殊な冷凍装置や真空乾燥装置を必要とする。

【0011】噴霧熱分解法においては、740℃以上で硝酸塩が分解してスピネル相が生成するが、X線回折ピークの半値巾で評価される結晶性は低く、結晶内部の欠陥が多い。また、水熱合成法においては、合成温度は比較的低い、高圧を必要とするために特殊な装置を必要とする。複合材料の製造過程でアルミナ粒子上にスピネル結晶が生成する方法においては、生成するスピネル結晶をアルミナから分離してスピネル粉末を得ることは困難である。

【0012】そこで本発明の目的は、1100℃以下の低温で、特殊な冷凍装置や高圧装置を用いることなく結晶性の高いスピネル粉末を製造する方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、スピネル粉末の製造方法について鋭意検討を重ねた結果、表面に酸化皮膜を有するAl-Mg合金を特定温度に加熱することによりスピネル粉末が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0014】すなわち、本発明は下記に示すものである。

1. 酸化皮膜が表面に存し、マグネシウムを0.5～6.0重量%含有し残部がアルミニウムと不可避的不純物からなるAl-Mg合金を、500～1100℃の温度に加熱、保持した後、生成したスピネル以外の成分を分離、除去することを特徴とするスピネル粉末の製造方法。

2. 酸化皮膜が75℃以上の熱水中または水蒸気中で生成されることを特徴とする前項1記載のスピネル粉末の製造方法。

3. Al-Mg合金の体積比表面積が $1000\text{m}^2/\text{m}^3$ 以上であることを特徴とする前項1または2記載のスピネル粉末の製造方法。

【0015】以下、本発明を詳細に説明する。Al-Mg合金中のマグネシウムの濃度は0.5~6.0重量%の範囲であることが必要である。マグネシウムの濃度が0.5重量%未満では得られる粉末に α -アルミナ相が混入することがあり、6.0重量%を超えるとMgO相が混入することがある。より好ましいマグネシウムの濃度は1.0~5.0重量%の範囲である。

【0016】なお、Al-Mg合金の純度は特に制限はないが、アルミニウムの純度が90重量%以上であればよい。ただし、高純度のAl-Mg合金を用いることにより純度の高いスピネル粉末を得ることが期待できる。

【0017】Al-Mg合金の酸化皮膜は、大気中や室温あるいは高温で生成する酸化皮膜でもよいが、75℃以上に加熱された熱水中あるいは高温蒸気中で生成するペーナイト皮膜や擬ペーナイト皮膜でもよいし、陽極酸化皮膜や化成皮膜等であってもよい。ペーナイト皮膜の場合には原料の単位重量当たりの収率を向上させることができる。

【0018】Al-Mg合金の体積比表面積は $1000\text{m}^2/\text{m}^3$ 以上であることが好ましい。 $1000\text{m}^2/\text{m}^3$ 未満の場合には、Al-Mg合金の表面に存在する酸化皮膜が少ないためにスピネル粉末の収率が低くなる。したがって、原料の単位重量当たりのスピネル粉末の収量を多くするには箔や粉末等の体積比表面積が大きい材料を用いるほうが好ましい。

【0019】体積比表面積が $1000\text{m}^2/\text{m}^3$ 以上のAl-Mg合金としては箔や粉末等が挙げられるが、薄板や細線あるいは缶材等も用いることができる。なお、ここで体積比表面積とは、 $(\text{表面積}) \div (\text{体積}) = (\text{体積比表面積})$ をメートル単位で表した数値のことである。

【0020】Al-Mg合金をそのまま加熱することにより、表面酸化皮膜はスピネル化するが、油圧機械等により圧縮成形してから加熱しても何ら差し支えないし、あらかじめ用意したアルミニウムまたはアルミニウム合金の溶湯にAl-Mg合金またはAl-Mg合金の圧縮成形体を添加してもよい。

【0021】Al-Mg合金の加熱温度の範囲は500~1100℃である。500℃未満ではスピネル相の生成が十分ではなく、1100℃を超えると α -アルミナ相が混入する。より好ましい加熱温度の範囲は600~1000℃である。

【0022】保持時間については特に制限はないが、工業的な管理上からは5分以上であることが好ましく、生

産効率上からは10時間以内であることが好ましい。また、保持雰囲気についても特に制限はなく、大気中のような酸化性雰囲気中、COガスが存在するような弱還元性雰囲気中、あるいは不活性ガス雰囲気中や減圧下であってもよい。

【0023】生成したスピネルをAl-Mg合金から粉として分離する方法についても特に制限はない。例えば、固化したAl-Mg合金を化学溶解または電気化学溶解し、残渣としてスピネル粉末を得ることができる。

【0024】Al-Mg合金を化学溶解する際に用いる溶解液としては通常、塩酸、硝酸、磷酸、硫酸等の酸が用いられる。たとえばpH1~2程度の塩酸水溶液中にAl-Mg合金を浸漬してアルミニウムを溶解し、スピネル粉末を得ることができる。強アルカリの水溶液はスピネル粉末を溶解するので使用できない。

【0025】電気化学溶解法では、Al-Mg合金を電気化学的に溶解することができる電解液であればどのようなものでも使用することができる。例えば、60%過塩素酸水溶液：エタノール=1：6の混合液を電解液として用いることができる。

【0026】また、熔融状態のAl-Mg合金をフィルター等によりろ過してフィルター上にスピネル粉末を捕捉することができるし、同じく、熔融状態のAl-Mg合金を遠心分離器にかけ、上澄み溶湯を除去することにより遠心分離に用いた容器の底部に濃縮されたスピネルを得ることができる。これを前述のような化学溶解の方法で残ったAl-Mg合金を除去してスピネル粉末を得ることができる。

【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、X線回折測定は理学電気株式会社製、RAD- γ Cで行い、走査電子顕微鏡観察は日本電子データム株式会社製、JSM-T220を用いた。

【0028】実施例1

純度99.999重量%のアルミニウムと純度99.99重量%のマグネシウムを用いて製造したマグネシウムを1.1重量%含有するAl-Mg合金の鋳塊を圧延し、厚さ0.05mmの箔を得た。この箔の体積比表面積は $40000\text{m}^2/\text{m}^3$ である。この箔20gをイオン交換水中で1時間煮沸して表面にペーナイト皮膜を形成し、減圧下、一軸プレス成形機により直径24mmのペレットに圧縮成形した。得られた圧縮成形体を保持温度800℃で5時間保持した。冷却後、得られたAl-Mg合金塊を塩酸で溶解し380mgの粉末を得た。X線回折測定および走査電子顕微鏡による観察の結果、該粉末は粒径5 μm 以下のスピネル粉末であった。また、X線回折測定におけるピークの半値巾を評価した結果、本スピネル粉末の結晶性が十分高いことを確認した。結果を表1に示す。

【0029】実施例2

Al-Mg合金のマグネシウムの濃度を4.6重量%とした以外は実施例1と同様にして、180mgの粉末を得た。該粉末をX線回折測定および走査電子顕微鏡による観察の結果、その粒径は10 μ m以下のスピネル粉末であった。結果を表1に示す。

【0030】実施例3

実施例1で用いたものと同じAl-1.1重量%Mg合金の箔に、ペーマイト処理を施さずに圧縮成形した以外は実施例1と同様にして、100mgの粉末を得た。該粉末をX線回折測定および走査電子顕微鏡による観察の結果、その粒径は1 μ m以下のスピネル粉末であった。結果を表1に示す。

【0031】実施例4

実施例1で用いたものと同じAl-1.1重量%Mg合金の箔に、表面にペーマイト皮膜を形成させ、圧縮成形せずにそのまま800℃で5時間保持した以外は実施例1と同様にして、420mgの粉末を得た。該粉末をX線回折測定および走査電子顕微鏡による観察の結果、その粒径は5 μ m以下のスピネル粉末であった。結果を表1に示す。

【0032】実施例5

保持温度800℃で保持時間を5分間とした以外は実施例1と同様にして、320mgの粉末を得た。該粉末をX線回折測定および走査電子顕微鏡による観察の結果、その粒径は3 μ m以下のスピネル粉末であった。結果を表1に示す。

【0033】実施例6

あらかじめ800℃に加熱、保持した純度99.999重量%のアルミニウム溶湯20gに、実施例1で用いたものと同じAl-1.1重量%Mg合金の箔で、表面にペーマイト皮膜を形成させた圧縮成形体を20g添加した後、800℃で5時間保持した以外は実施例1と同様

にして280mgの粉末を得た。該粉末をX線回折測定および走査電子顕微鏡による観察の結果、その粒径は5 μ m以下のスピネル粉末であった。結果を表1に示す。

【0034】実施例7

保持温度を600℃とした以外は実施例1と同様にして40mgの粉末を得た。該粉末をX線回折測定および走査電子顕微鏡による観察の結果、その粒径は1 μ m以下のスピネル粉末であった。結果を表1に示す。

【0035】実施例8

保持温度を1000℃とした以外は実施例1と同様にして、320mgの粉末を得た。該粉末をX線回折測定および走査電子顕微鏡による観察の結果、その粒径は10 μ m以下のスピネル粉末であった。結果を表1に示す。

【0036】比較例1

Al-Mg合金のマグネシウムの濃度を0.2重量%とした以外は実施例1と同様にして、260mgの粉末を得た。該粉末をX線回折測定および走査電子顕微鏡による観察の結果、該粉末からはスピネル相の他に α -アルミナ相が検出された。結果を表1に示す。

【0037】比較例2

圧縮成形体の加熱、保持温度を400℃とした以外は実施例1と同様にして、微量の粉末を得た。該粉末をX線回折測定および走査電子顕微鏡による観察の結果、該粉末からスピネル相は検出されなかった。結果を表1に示す。

【0038】比較例3

保持温度を1200℃とした以外は実施例1と同様にして、100mgの粉末を得た。該粉末をX線回折測定および走査電子顕微鏡による観察の結果、該粉末からスピネル相の他に α -アルミナ相が検出された。結果を表1に示す。

【0039】

【表1】

	Mgの濃度 (重量%)	酸化皮膜	保持温度×時間 (℃) × (分)	X線回折
実施例 1	1. 1	ベーマイト	800×300	スピネル
実施例 2	4. 6	ベーマイト	800×300	スピネル
実施例 3	1. 1	自然酸化膜	800×300	スピネル
実施例 4	1. 1	ベーマイト	800×300	スピネル
実施例 5	1. 1	ベーマイト	800× 5	スピネル
実施例 6	1. 1	ベーマイト	800×300	スピネル
実施例 7	1. 1	ベーマイト	600×300	スピネル
実施例 8	1. 1	ベーマイト	1000×300	スピネル
比較例 1	0. 2	ベーマイト	800×300	SP+ α
比較例 2	1. 1	ベーマイト	400×300	不定型
比較例 3	1. 1	ベーマイト	1200×300	SP+ α

(注) SP+ α : (スピネル) + (α -アルミナ)

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、1100℃以下の低温で、特殊な冷凍装置や高圧装置を用いることなく、結晶

性の高いスピネル粉末の製造が可能であり、工業上きわめて有用である。

【手続補正書】

【提出日】平成6年6月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】実施例2

A1-Mg合金のマグネシウムの濃度を4.6重量%とした以外は実施例1と同様にして、180mgの粉末を得た。X線回折測定および走査電子顕微鏡による観察の結果、該粉末は粒径が10 μ m以下のスピネル粉末であった。結果を表1に示す。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】実施例3

実施例1で用いたものと同じA1-1.1重量%Mg合金の箔に、ベーマイト処理を施さずに圧縮成形した以外は実施例1と同様にして、100mgの粉末を得た。X線回折測定および走査電子顕微鏡による観察の結果、該粉末は粒径が1 μ m以下のスピネル粉末であった。結果を表1に示す。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】実施例4

実施例1で用いたものと同じA1-1.1重量%Mg合金の箔に、表面にベーマイト皮膜を形成させ、圧縮成形せずにそのまま800℃で5時間保持した以外は実施例1と同様にして、420mgの粉末を得た。X線回折測定および走査電子顕微鏡による観察の結果、該粉末は粒径が5 μ m以下のスピネル粉末であった。結果を表1に示す。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】実施例5

保持温度800℃で保持時間を5分間とした以外は実施例1と同様にして、320mgの粉末を得た。X線回折測定および走査電子顕微鏡による観察の結果、該粉末は粒径が3 μ m以下のスピネル粉末であった。結果を表1に示す。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】実施例6

あらかじめ800℃に加熱、保持した純度99.999重量%のアルミニウム溶湯20gに、実施例1で用いたものと同じAl-1.1重量%Mg合金の表面にペーマイト皮膜を形成させた箔の圧縮成形体を20g添加した後、800℃で5時間保持した以外は実施例1と同様にして280mgの粉末を得た。X線回折測定および走査電子顕微鏡による観察の結果、該粉末は粒径が5μm以下のスピネル粉末であった。結果を表1に示す。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】実施例7

保持温度を600℃とした以外は実施例1と同様にして40mgの粉末を得た。X線回折測定および走査電子顕微鏡による観察の結果、該粉末は粒径が1μm以下のスピネル粉末であった。結果を表1に示す。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】実施例8

保持温度を1000℃とした以外は実施例1と同様にし、320mgの粉末を得た。X線回折測定および走査電子顕微鏡による観察の結果、該粉末は粒径が10μm以下のスピネル粉末であった。結果を表1に示す。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】比較例1

Al-Mg合金のマグネシウムの濃度を0.2重量%とした以外は実施例1と同様にして、260mgの粉末を得た。該粉末をX線回折測定した結果、該粉末からはスピネル相の他にα-アルミナ相が検出された。結果を表1に示す。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】比較例2

圧縮成形体の加熱、保持温度を400℃とした以外は実施例1と同様にして、微量の粉末を得た。該粉末をX線回折測定した結果、該粉末からはスピネル相は検出されなかった。結果を表1に示す。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】比較例3

保持温度を1200℃とした以外は実施例1と同様にし、100mgの粉末を得た。該粉末をX線回折測定した結果、該粉末からはスピネル相の他にα-アルミナ相が検出された。結果を表1に示す。